

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭64-7141

⑬ Int. Cl.⁴
C 22 C 1/05
B 22 F 1/00
C 22 C 29/02

識別記号

庁内整理番号
G-7511-4K
Q-7511-4K
6735-4K

⑭ 公告 昭和64年(1989)2月7日

発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 タングステン基焼結材料の製造方法

⑯ 特 願 昭59-82581

⑰ 公 開 昭60-228634

⑱ 出 願 昭59(1984)4月24日

⑲ 昭60(1985)11月13日

⑳ 発 明 者 杉 澤 泰 次 郎 東京都品川区西品川1丁目27番20号 三菱金属株式会社東京製作所内
㉑ 発 明 者 西 垣 賢 一 埼玉県大宮市佐知川95の2
㉒ 発 明 者 吉 村 寛 範 東京都品川区西品川1丁目27番20号 三菱金属株式会社東京製作所内
㉓ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号
㉔ 代 理 人 弁理士 富田 和夫
㉕ 審 査 官 菅 谷 光 雄

1

㉖ 特許請求の範囲

1 タングステン酸化物粉末：100重量部に対して、元素周期律表の4aおよび5a族金属の炭化物、窒化物、および炭窒化物、並びに6a族金属の炭化物、さらにこれらの2種以上の固溶体のうちの1種または2種以上の粉末：15～100重量部を配合してなる混合粉末を、水素または水素含有雰囲気中、750～1300℃の範囲内の所定温度で水素還元して、タングステン基複合粉末を製造し、

ついで、このタングステン基複合粉末より、通常の場合、圧粉体をプレス成形し、焼結することを特徴とするタングステン基焼結材料の製造方法。

2 タングステン酸化物粉末：100重量部に対して、元素周期律表の4aおよび5a族金属の炭化物、窒化物、および炭窒化物、並びに6a族金属の炭化物、さらにこれらの2種以上の固溶体のうちの1種または2種以上の粉末：15～100重量部と、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、および酸化アルミニウムのうちの1種または2種以上の粉末：0.05～5重量部とを配合してなる混合粉末を、水素または水素含有雰囲気中、750～1300℃の範囲内の所定温度で水素還元して、タングステン基複合粉末を製造し、

ついで、このタングステン基複合粉末より、通

2

常の場合、圧粉体をプレス成形し、焼結することを特徴とするタングステン基焼結材料の製造方法。

発明の詳細な説明

5 〔産業上の利用分野〕

この発明は、高硬度および高靱性を有し、特にこれらの特性が要求される切削工具や耐摩耗工具として用いた場合にすぐれた性能を発揮するタングステン（以下Wで示す）基焼結材料の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、原料粉末として、W粉末、元素周期律表の4aおよび5a族金属の炭化物、窒化物、および炭窒化物、並びに6a族金属の炭化物、さらにこれらの2種以上の固溶体（以下、これら全体を総称して(M)C・Nで示す）からなる粉末、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、および酸化アルミニウム（以下、それぞれMgO、Y₂O₃、およびAl₂O₃で示し、かつこれらを総称して金属酸化物という）からなる粉末を用い、これら原料粉末を、W粉末：100重量部に対して、(M)C・Nのうちの1種または2種以上の粉末：15～100重量部の割合で配合し、さらに必要に応じて金属酸化物粉末のうちの1種または2種以上：0.05～5重量部を配合し、通常の場合、混合した後、圧粉

体にプレス成形し、焼結することによつてW基焼結材料を製造する方法が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記の従来W基焼結材料の製造方法においては、十分満足する焼結性を示さないため、材料の硬さおよび靱性が不十分で、これを切削工具や耐摩耗工具として用いた場合、十分満足する性能を発揮しないのが現状である。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、従来方法によつて製造されたW基焼結材料に比して、一段と高い硬さと靱性をもつたW基焼結材料を開発すべく研究を行なつた結果、原料粉末として、W酸化物粉末と(M) C・N粉末、さらに必要に応じて金属酸化物粉末を用い、これら原料粉末を所定の配合組成に配合し、混合した状態で、水素または水素含有雰囲気中で水素還元して、W基複合粉末を製造し、このW基複合粉末を出発原料として用い、通常の条件でW基焼結材料を製造すると、前記W基複合粉末は表面が活性化しており、この結果すぐれた焼結性を示すことから、製造されたW基焼結材料は、従来方法によつて製造されたW基焼結材料に比して、一段とすぐれた硬さと靱性をもつようになるという知見を得たのである。

この発明は、上記知見にもとづいてなされたものであつて、

W酸化物粉末：100重量部に対して、(M) C・Nのうちの1種または2種以上の粉末：15～100重量部を配合し、さらに必要に応じて金属酸化物のうちの1種または2種以上の粉末：0.05～5重量部を配合してなる混合粉末を、水素または水素含有雰囲気中、750～1300℃の範囲内の所定温度で水素還元して、W基複合粉末を製造し、

ついで、このW基複合粉末により、通常の条件、すなわち500～4000kg/cm²の圧力でプレス成形して圧粉体を成形し、還元性雰囲気中、真空中、あるいは不活性雰囲気中、1400～2000℃の範囲内の所定温度で、常圧焼結あるいはホットプレスし、さらに必要に応じて熱間静水圧プレス(HIP)や熱間塑性加工を施す通常の条件にて、高硬度および高靱性を有するW基焼結材料を製造する方法に特徴を有するものである。

つぎに、この発明の方法において製造条件を上

記の通りに限定した理由を説明する。

(a) (M) C・Nの配合量

これらの成分には、材料の硬さを向上させ、もつて耐摩耗性を向上させる作用があるが、その配合量がW酸化物粉末：100重量部に対して(以下同じ)、15重量部未満では所望の耐摩耗性を確保することができず、一方その配合量が100重量部を越えると靱性が急激に低下するようになることから、その配合量を15～100重量部と定めた。

10 (b) 金属酸化物の配合量

これらの金属酸化物は、水素還元処理でも還元されずに酸化物のままW基複合粉末中に残り、焼結時に焼結性を一段と向上させる作用を発揮し、かつ焼結時にも還元されずに微細な酸化物の形でW基焼結材料中に均一に分散した状態で存在し、耐摩耗性を改善する作用があるので必要に応じて配合されるが、その配合量が0.05重量部未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その配合量が5重量部を越えると材料の靱性が低下するようになることから、その配合量を0.05～5重量部と定めた。

(c) 水素還元温度

水素還元は、密閉した反応容器内で、純粋な水素あるいは分解アンモニアガスなどの水素含有ガスの雰囲気中で、通常、水素ガスの全圧あるいは分圧を0.5～2気圧とした状態で、0.5～5時間程度の反応時間を要して行なわれるが、その温度が、750℃未満ではW酸化物の還元が十分に進まず、一方その温度が1300℃を越えると、還元時に発生する水によつて(M) C・N粒子が酸化される割合が増加するようになるばかりでなく、W粒子の寸法が増大するようになつて焼結性が低下するようになることから、その温度を750～1300℃と定めた。なお、この水素還元によつて、基本的にはW酸化物粉末は活性化された微細なW粒子となり、これらのW粒子の間に(M) C・N粒子、さらに必要に応じて金属酸化物粒子が均一に分散した組織を有するW基複合粉末が得られるのである。

40 〔実施例〕

つぎに、この発明の方法を実施例により具体的に説明する。

原料粉末として、いずれも0.1～1.0μmの範囲内の平均粒径を有する、WO₃、WO₂、およびW₂O₅。

5

からなる3種のW酸化物粉末、各種の(M) C・N粉末、さらにMgO、Y₂O₃、およびAl₂O₃からなる3種の金属酸化物粉末を用意し、これら原料粉末をそれぞれ第1表に示される配合組成に配合し、ライカイ機で1時間乾式混合した後、この混合粉末を耐熱ボートに入れた状態で反応容器に装入し、いずれも水素分圧：760torr、温度：1100

6

°C、時間：60分の条件で水素還元処理を行なうことによつて、同じく第1表に示される平均粒径および組成を有するW基複合粉末を製造し、ついでこのW基複合粉末を1500kg/cm²の圧力で圧粉体に成形し、この圧粉体を、10⁻²torrの真空中、1600~1800°Cの範囲内の所定温度に1時間保持の条件にて焼結することにより本発明

7

8

種 別	配合組成 (重量部)			W基複合粉末		W基燒結材料中の分散相		W基燒結材料		
	W酸化物	(W)C-N	金属酸化物	平均 粒徑 (μ m)	組 成 (重量%)	平均 粒徑 (μ m)	構成成分	硬 さ (H _a)	抗折力 (kg/ cm^2)	切削 時間 (分)
本 発 明 法	1 WO ₃ : 100	TiCN : 30	-	1.4	73%W-27%TiCN	2.2	(Ti, W)CN	87.6	168	35
	2 W ₂ O ₅ : 100	TaC : 15 TiN : 20	-	1.3	70%W-13%TaC-17%TiN	2.0	(Ti, Ta, W)CN	88.3	160	40
	3 WO ₃ : 100	TiC : 30	-	1.5	73%W-27%TiC	2.4	(Ti, W)C	87.4	162	31
	4 WO ₃ : 50, WO ₂ : 50	(Ti, Ta)CN : 25, ZrC : 5	-	1.1	72%W-23%(Ti, Ta)CN-5%ZrC	1.8	(Ti, Ta, Zr, W)CN	88.0	165	38
	5 WO ₃ : 100	HfC : 5, WC : 20, VC : 5	-	1.1	74%W-4%HC-4%VC-18%WC	1.8	(Hf, V, W)C	87.8	164	32
	6 WO ₃ : 100	Mo ₂ C : 5, TaN : 10, ZrCN : 15	-	1.0	73%W-14%ZrCN-9%TaN- 4%Mo ₂ C	1.7	(Zr, Ta, Mo, W)CN	88.1	157	32
	7 WO ₃ : 40, W ₂ O ₅ : 60	VC : 5, Cr ₃ C ₂ : 15, NbN : 10	-	1.5	72%W-5%VC-9%NbN- 14%Cr ₃ C ₂	2.3	(V, Nb, Cr, W)CN	88.2	156	32
	8 WO ₃ : 100	ZrCN : 5, HfN : 5, (Ti, W)C : 30	-	1.6	67%W-4%ZrCN-4%HfN- 25%(Ti, W)C	2.5	(Ti, Zr, Hf, W)CN	88.7	150	30
	9 WO ₃ : 100	ZrCN : 20	-	1.1	80%W-20%ZrCN	1.9	(Zr, W)CN	86.7	160	30
	10 W ₂ O ₅ : 100	NbC : 20, VN : 5, TaCN : 10	-	1.2	70%W-17%NbC-4%VN- 9%TaCN	2.0	(V, Nb, Ta, W)CN	88.2	158	37
	11 WO ₃ : 100	TiC : 30, ZrN : 5	Al ₂ O ₃ : 5	1.2	67%W-25%TiC-4%ZrN- 4%Al ₂ O ₃	1.8	(Ti, Zr, W)CN+ Al ₂ O ₃	89.0	165	43
	12 WO ₃ : 100	(Hf, Nb, Mo)C : 30	Y ₂ O ₃ : 4 MgO : 1	1.2	70%W-26%(Hf, Nb, Mo)C- 3%Y ₂ O ₃ -1%MgO	2.2	(Hf, Nb, Mo, W)C+ Y ₂ O ₃	88.5	160	38

種 別	配合組成 (重量部)			W基複合粉末		W基焼結材料中の分散相		W基焼結材料		
	W酸化物	(W)C・N	金属酸化物	平均粒径 (μm)	組 成 (重量%)	平均粒径 (μm)	構成成分	硬 さ (H _a A)	抗折力 (kg/mm ²)	切削時間 (分)
13	WO ₂ :30 WO ₃ :70	(Ti, Ta, Mo)N:30	Y ₂ O ₃ :3	1.2	70%W-26%(Ti, Ta, Mo)N-4%Y ₂ O ₃	1.8	(Ti, Ta, Mo, W)N+Y ₂ O ₃	88.6	158	41
14	W ₂ O ₅ :100	Mo ₂ C:30 VCN:5	MgO:2	1.2	68%W-26%Mo ₂ C-4%VCN-2%MgO	2.0	(V, Mo, W)CN	88.8	159	38
15	W ₂ O ₅ :40 WO ₃ :60	TiCN:20, NbCN:10, ZrC:5	Y ₂ O ₃ :5	1.3	67%W-17%TiCN-8%NbCN-4%ZrC-4%Y ₂ O ₃	2.1	(Ti, Zr, Nb, W)CN+Y ₂ O ₃	88.9	161	40
16	WO ₃ :100	HfC:5, Cr ₃ C ₂ :20	Al ₂ O ₃ :1	1.4	72%W-5%HfC-18%Cr ₃ C ₂ -5%Al ₂ O ₃	2.5	(Hf, Cr, W)C+Al ₂ O ₃	88.3	163	40
17	W ₂ O ₅ :100	TiN:25 HfN:15	MgO:1 Y ₂ O ₃ :4	1.6	64%W-20%TiN-12%HfN-1%MgO-3%Y ₂ O ₃	2.5	(Ti, Hf, W)N+Y ₂ O ₃	89.3	160	37
18	WO ₃ :100	TiCN:30	Y ₂ O ₃ :2 Al ₂ O ₃ :3	1.1	69%W-26%TiCN-2%Y ₂ O ₃ -3%Al ₂ O ₃	1.7	(Ti, W)CN+Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	88.8	166	44
19	W ₂ O ₅ :50 WO ₃ :50	Mo ₂ C:25 HfCN:15	MgO:1 Al ₂ O ₃ :1	1.3	64%W-20%Mo ₂ C-12%HfCN-1%MgO-3%Al ₂ O ₃	2.1	(Hf, Mo, W)CN+Al ₂ O ₃	89.2	159	38
20	WO ₂ :100	(Ti, Zr, V, Cr)・CN:35	MgO:1 Y ₂ O ₃ :1 Al ₂ O ₃ :3	1.3	66%W-29%(Ti, Zr, V, Cr)CN-1%MgO-2%Y ₂ O ₃ -2%Al ₂ O ₃	2.2	(Ti, Zr, V, Cr, W)・CN+Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	88.9	162	39

本 発 明 方 法

第 2 表

種 別	配 合 組 成 (重量部)			W基焼結材料中の分散相			W基焼結材料		
	W	(M)C・N	金属酸化物	平均 粒径 (μm)	構 成 成 分	硬さ (H _A)	抗折力 (kg/ cm^2)	切削 時間 (分)	
従 来 法	1 W:100	TiCN:37	-	3.2	(Ti,W)CN	86.1	120	5	
	2 W:100	TaC:16, TiN:24	-	3.0	(Ti,Ta,W)CN	86.6	114	7	
	3 W:100	TiC:37	-	3.5	(Ti,W)C	86.0	115	3	
	4 W:100	(Ti,Ta)CN:32, ZrC:7	-	2.7	(Ti,Ta,Zr,W)CN	86.3	118	6	
	5 W:100	HfC:5, WC:24, VC:6	-	2.8	(Hf,V,W)C	86.1	110	3	
	6 W:100	Mo ₂ C:5, TaN:12, ZrCN:19	-	2.5	(Zr,Ta,Mo,W)CN	86.2	108	2	
	7 W:100	VC:7, Cr ₂ C ₃ :19, MoN:13	-	3.3	(V,Mo,Cr,W)CN	86.0	108	1	
	8 W:100	ZrCN:6, HfN:6, (Ti,W)C:37	-	3.6	(Ti,Zr,Hf,W)CN	87.0	100	1	
	9 W:100	ZrCN:25	-	2.7	(Zr,W)CN	85.1	105	1	
	10 W:100	NbC:24, VN:6, TaCN:13	-	3.1	(V,Nb,Ta,W)CN	86.5	106	5	
	11 W:100	TiC:37, ZrN:6	Al ₂ O ₃ :6	2.5	(Ti,Zr,W)CN+Al ₂ O ₃	86.9	116	7	
	12 W:100	(Hf,Nb,Mo)C:37	Y ₂ O ₃ :4, MgO:1	2.8	(Hf,Nb,Mo)C+Y ₂ O ₃	86.5	110	5	
	13 W:100	(Ti,Ta,Mo)N:37	Y ₂ O ₃ :4	2.5	(Ti,Ta,Mo,W)N+Y ₂ O ₃	86.6	107	5	
	14 W:100	Mo ₂ C:33, YCN:6	MgO:3	2.7	(V,Mo,W)CN	86.7	108	4	
	15 W:100	TiCN:25, NbCN:12, ZrC:6	Y ₂ O ₃ :6	2.8	(Ti,Zr,Nb,W)CN+Y ₂ O ₃	86.8	110	4	
	16 W:100	HfC:7, Cr ₂ C ₃ :25	Al ₂ O ₃ :1.5	3.4	(Hf,Cr,W)C+Al ₂ O ₃	86.3	115	4	
	17 W:100	TiN:31, HfN:19	MgO:1, Y ₂ O ₃ :5	3.4	(Ti,Hf,W)N+Y ₂ O ₃	87.2	111	3	
	18 W:100	TiCN:38	Y ₂ O ₃ :3, Al ₂ O ₃ :4	2.4	(Ti,W)CN+Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	86.6	120	7	
	19 W:100	Mo ₂ C:31, HfCN:19	MgO:2, Al ₂ O ₃ :1	2.8	(Hf,Mo,W)CN+Al ₂ O ₃	87.0	105	5	
	20 W:100	(Ti,Zr,V,Cr)CN:44	MgO:1, Y ₂ O ₃ :2, Al ₂ O ₃ :3	3.0	(Ti,Zr,V,Cr,W)CN+Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	86.7	114	5	

法 1～20を実施し、それぞれ平面寸法：12.7mm□
×厚さ：4.8mmの寸法をもつたW基焼結材料を製造した。

この結果得られたW基焼結材料は、いずれもほとんど空孔が存在せず、緻密で、W母相中に第1表に示される平均粒径、組成および割合（重量%）の分散相が均一に分布した組織をもつものであった。

また、比較の目的で、いずれも0.6～1.2μmの平均粒径を有するW粉末、各種の（M）C・N粉末、さらにMgO粉末、Y₂O₃粉末、およびAl₂O₃粉末を用意し、これら原料粉末を、それぞれ第2表に示される配合組成に配合し、ボールミルにて72時間湿式混合し、乾燥した後、上記の本発明法における同一の条件で圧粉体に成形し、かつ温度を1800～1900°Cとする以外は同じく同一の条件で焼結することによつて従来法 1～20を行ない、W母相中に第2表に示される平均粒径、組成、および割合（重量%）の分散相が分布した組織を有するW基焼結材料を製造した。

ついで、この結果得られた各種のW基焼結材料について、ロックウェル硬さ（Aスケール）を測定すると共に、靱性を評価する目的で抗折力を測定した。

また、これらのW基焼結材料より切削チップを

切り出し、

被削材：SNCM—8（硬さ：H_B240）の丸棒、
切削速度：100m/min、

送り：1.5mm/rev.、

5 切込み：3mm、

の条件で鋼の連続高送り切削試験を行ない、切刃の逃げ面摩耗幅が0.5mmに至るまでの切削時間を測定した。これらの測定結果をそれぞれ第1表および第2表に示した。

10 〔発明の効果〕

第1表および第2表に示される結果から、本発明法 1～20で製造されたW基焼結材料は、出発原料としてのW基複合粉末が著しく活性化した表面を有し、すぐれた焼結性を示すことから、硬さおよび靱性とも従来法 1～20で製造されたW基焼結材料に比してすぐれ、かつすぐれた耐摩耗性を示すことが明らかである。

15 上述のように、この発明の方法によれば、従来法によつて製造されるW基焼結材料に比して、高硬度および高靱性を有するW基焼結材料を製造することができ、したがつてこれを切削工具や、軸受および線引きダイスなどの耐摩耗工具として使用した場合にすぐれた性能を長期に亘つて発揮するのである。

25